

PAT-NO: JP404027136A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04027136 A

TITLE: THIN FILM FORMATION DEVICE UTILIZING
ORGANIC METAL GAS

PUBN-DATE: January 30, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUSAKABE, YOSHIHIKO

ONISHI, HIROSHI

KOBAYASHI, MINORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

MITSUBISHI ELECTRIC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02096731

APPL-DATE: April 11, 1990

INT-CL (IPC): H01L021/66, H01L021/203 , H01L021/205

US-CL-CURRENT: 118/724

ABSTRACT:

PURPOSE: To make it possible to prepare a film at low noise under good control performance and hence obtain an expected quality by installing an organic metal gas preparation excitation chamber which dissociates a carbonyl organic metal and forms excitation species, and a reaction chamber which houses a substrate, dissolves and deposits the excitation species.

CONSTITUTION: When a material is preheated only with a

gas heater, the temperature of a preheating device 4 in an excitation device 7 is heated up to a proper temperature at which excitation species required to produce high quality film are available and dissociation reaction products are monitored with a gas concentration detection device 13, and the temperature, pressure and the supply of feed gas are controlled with the preheating device 4, a pressure control device 6, a carrier gas of first class and mass flow controller 5, which makes it possible to avoid the formation of carbide, oxide and the like. For example, when $W(CO)_6$ is prerheated under the aforesaid controlled condition, the ligand CC is dissociated so that only the excitation species $W(CO)_x$ ($x = 0$ to 5) may be formed. It is, therefore, possible to obtain a high quality film under excellent controlled performance by introducing the excitation species into the reaction chamber by way of carrier gas and using thermal decomposition based on the heating of a heater without increasing the temperature more than required.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-27136

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 L 21/66
21/203
21/205

識別記号

Z
S

庁内整理番号

7013-4M
7630-4M
7739-4M

⑭ 公開 平成4年(1992)1月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 有機金属ガス利用薄膜形成装置

⑯ 特 願 平2-96731

⑰ 出 願 平2(1990)4月11日

⑱ 発 明 者 草 壁 嘉 彦 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 大 西 寛 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内

⑱ 発 明 者 小 林 実 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
生産技術研究所内

⑲ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

有機金属ガス利用薄膜形成装置

2. 特許請求の範囲

カルボニル系有機金属ガスを熱分解して薄膜を形成する装置において、熱、光、電子及びイオン等のエネルギーにより有機金属ガスを解離させる有機金属ガス励起装置と、CO及びM(CO)_x等の上記有機金属ガスの解離生成物及びC、O₂、CO₂、WO_x、WC_x等の分解生成物の濃度を検出するガス濃度検出装置を備えた予備励起装置と、この予備励起装置に接続して解離した有機金属ガスを基板上に堆積させる反応室を備えたことを特徴とする有機金属ガス利用薄膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は有機金属ガスを利用した薄膜形成装置に関し、例えば高密度集積回路の配線、電極、バリアメタルなどに使用される金属原子やキャパシタ、絶縁体等に使用されるSi、Ga等の半導

体原子を低温プロセスで制御性良く堆積させ、高品質の薄膜を形成する装置に関するものである。

(従来の技術)

高密度集積回路の実現には、熱及び薄膜中に混入した不純物による素子への悪影響を避けるため、低温での高品質薄膜の作製法が強く要求されている。これに応える新技術として比較的低温において分解蒸着して薄膜を形成する有機金属ガスを利用した化学蒸着(CVD)法が提案されている。

この技術では比較的低い熱、光或は電子のエネルギーによってガスを分解できるため、低温で高品質の導体、誘電体及び絶縁体薄膜を作製できるという優れた特徴を備えているが、有機金属ガスを上記のエネルギー源により分解した場合、気相中において炭化物を形成し、高品質の導体、誘電体及び絶縁体薄膜を作製する上で必要な構成原子を、不純物を含むことなく供給できないという問題点がある。しかも、有機金属ガスが解離して発生する基板吸着の前駆物質の制御と、その前駆物質が基板上に薄膜を形成する過程の制御を分立し

ていなかったため、低温プロセスで品質の良い膜を制御性良く形成することが困難であった。

例えば第2図は、図らのPresent and Future Materials Processing (1990)P.206~210の論文に示されたヒータ加熱とレーザ照射による光励起作用を利用した従来の有金属ガスを利用した光励起薄膜形成装置を示す構成図である。

図において、(1)はキャリアガス、(2)は反応チャンバ、(3)は有金属ガスの供給管、(5)は有金属ガスの供給量を制御するマスフローコントローラ、(8)は有金属ガスの供給口、(9)は基板、(10)は基板(9)を加熱するためのヒータ付きサセプタ、(11)は真空ポンプ、(12)は真空ポンプ側の排出口、(14)は紫外レーザ発振器、(15)は紫外レーザ光、(18)は紫外レーザ発振器(14)から照射された紫外レーザ光(15)を有金属ガスの解離に必要なエネルギー密度に整形するためのシリンドリカルテレスコープ、(17)は有金属ガス雰囲気と大気とを遮断しつつ紫外レーザ光を反応チャンバ(2)に導入するための窓、(18)は有金属ガスの

分解による窓(17)への分解物の蒸着を抑制するためのパージガスの供給口である。

紫外レーザ発振器(14)から照射された紫外レーザ光(15)は、シリンドリカルテレスコープ(16)により有金属ガスの解離に必要なエネルギー密度以上に整形され、窓(17)を通過して反応チャンバ(2)に導入される。紫外レーザ光(15)は、ヒータ付きサセプタ(10)の向きを変えることにより基板(9)に対し平行或は垂直に照射される。有金属ガス利用薄膜形成法の問題点の第1は、炭化物等の不純物の混入である。気相中における光子のエネルギーによる励起及びヒータ加熱による熱照射が、有金属ガスを解離し有金属ガスの組成原子より成る炭化物等の不純物を形成するため、基板上に形成される膜中にその不純物を混入するとともに膜の結晶性が悪かったことが挙げられる。

第2は有金属ガスを分解して基板吸着の前駆物質を作る系と、それを分解して高品質の薄膜を形成する系とが独立していないことによる薄膜形成の制御性の悪さである。有金属ガスは、光照

射によって励起され気相中において解離する。この解離により形成される基板吸着の前駆物質となる励起種は、気相中から基板(9)上に拡散し堆積する。したがって、励起種の基板上への堆積は自然の拡散現象にまかせるより他に手だてがなく、薄膜作製の制御性が悪かった。第3は薄膜形成温度の低温化の問題である。第2図に示す従来の装置では、これらの点で全てに満足することを求め、ヒータ付きサセプタ(10)により有金属ガスの解離が起こる温度以上の基板加熱を併用し、基板上に堆積する膜の品質を向上させる方法をとっていた。この結果、有金属ガスは気相中において光及びヒータ加熱の効果によって励起分解し、基板吸着の前駆物質となる励起種が形成されるため、励起種作製の独立制御が困難になるとともに、必要以上のヒータ加熱を併用することで薄膜形成温度の低温化をある程度放棄していた。

(発明が解決しようとする課題)

従来の有金属ガス利用薄膜形成装置は、基板に吸着して薄膜を形成する前駆物質を独立に制御

するという概念を持たないため、気相中において形成される励起種の2次反応により炭化物等の不純物を形成しても膜中への混入を避けられず、期待通りの膜質を得ることが困難であった。また、気相中における光励起による有金属ガスの分解により発生した励起種が、基板上へ拡散し堆積した膜の品質を上げるため、低温での薄膜作製をある程度犠牲にして基板を必要以上に加熱する方法を併用する結果、さらにヒータ加熱による励起種及びその2次反応による炭化物等の不純物の形成もともなうこととなり高品質の薄膜の堆積を独立に制御することを困難にしていた。したがって、有金属ガスを利用して低温で高品質の薄膜を制御性良く作製する方法がなかった。

この発明は上記のような問題点を解決するためになされたもので、低温で分解可能な有金属ガスを利用して低温で膜の作製を制御性良くおこなえ、しかも期待通りの成膜品質を得ることのできる有金属ガス利用薄膜形成装置及びその方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

この発明の有機金属利用薄膜形成装置は、有機金属ガスを解離させ励起種を形成する有機金属ガス予備励起室と、基板が収容され上記有機金属ガスの励起種を分解して堆積させ、薄膜を作製する反応室を備えたものである。

(作用)

この発明においては、あらかじめ有機金属ガスを解離し炭化物などの不純物を含まない有機金属ガスの励起種を作製する系と、その励起種を気相中ではなく基板表面においてのみ分解堆積させる系とで構成される。

前者に対しては、解離分子による炭化物などの不純物の発生しないエネルギー強度と圧力条件下で、解離分子を不活性化或は反応性を下げるガスを流した状態で熱、光及び電子等のエネルギー源を作用させる。後者に対しては、その励起種を基板表面においてのみ熱、光或は電子のエネルギーで分解堆積させる。

材料ガスの励起種及び不純物の発生をガス濃度

励起装置(7)内の圧力調整装置、(8)は成膜用ガスの供給口、(9)は基板、(10)はヒータ付きサセプタ、(11)は真空ポンプ(12)による排気のための排気口、(13)はガス濃度検出装置である。成膜用ガス励起装置は、有機金属ガス励起装置内に導入された有機金属ガスをヒータによる熱分解或は成膜ガスの分解に適正なエネルギー密度、或は波長を持ったレーザ光、或は電子ビーム等による励起分解或は予備加熱と励起分解を併用して成膜用ガスとなる励起種を形成する。ここでは基板に吸着して薄膜を形成する励起種を作製する材料ガス励起法として、ヒータによる予備加熱のみを用いる手法と光及び電子ビーム等の有機金属ガス励起源を用いる手法の例について述べる。

まず、ヒータによる予備加熱のみを用いる手法について説明する。有機金属ガス励起装置(7)内の予備加熱装置(8)の温度を、高品質の薄膜を作製する上で必要な励起種のみを得るのに適当な温度に加熱する。この時ガス濃度検出装置(13)で有機金属ガスの解離物及び反応生成物をモニターし、

検出装置でモニターし、熱、光及び電子のエネルギーと圧力等の条件により制御することにより、有機金属ガスを構成する不純物原子の少ない或は全く含まない励起種を成膜用ガスとして利用できるとともに、励起種の分解はこれとは別の系での基板表面においてのみ起こすため、低温プロセスで膜の堆積を制御性良くおこなえ、しかも期待通りの成膜品質を得ることができる。

(実施例)

以下にこの発明の一実施例を、有機金属ガスとしてW(CO)_x (タングステンカルボニル) を利用した高純度W膜のCVDによる作製を対象として図に基づいて説明する。

第1図はこの発明の一実施例による有機金属ガス利用薄膜形成装置を示す断面構成図である。図において(1)は有機金属ガスを蒸気としてチャンバ(2)内に導入するためのキャリアガス、(3)は有機金属ガスの供給槽、(4)は有機金属ガスの予備加熱装置、(5)は有機金属ガスの供給量を制御するマスフローコントローラ、(6)は有機金属ガス

予備加熱装置(4)によって加熱温度を制御、圧力調整装置(6)によって励起装置内圧力を制御、キャリアガス(2)種及びマスフローコントローラ(5)によってガス供給量を制御することにより有機金属ガスを構成する原子を起因とするW炭化物及びW酸化物等の不純物の形成を避けることができる。

例えば、有機金属ガス励起装置の加熱温度400℃以上、圧力1 Torr以上の条件下では、W炭化物及びW酸化物等の不純物が発生するため、成膜に必要な吸着種のみを単独で反応チャンバ(2)内に導入することが不可能となる。しかしこの場合、キャリアガスとしてHeガスをを用い圧力を1 Torr以下に下げることにより不純物の発生を避けることができる。有機金属ガスW(CO)_xは、不純物が発生しない状態に制御し予備加熱されることにより配位子COを解離する。この結果、基板に吸着して薄膜を形成する前駆物質となる励起種W(CO)_x (x=0~5)のみを形成することが可能となる。この励起種は有機金属ガスW(CO)_xよりその構成分子中に不純物原子の原因となるC

及びOの割合が少ない。また、従来の問題点であるW炭化物及びW酸化物は励起種の2次反応の結果形成されていたが、これは圧力を下げキャリアガス種を選択することにより避けることができる。

キャリアガスとしては解離した励起種の濃度を薄め、励起種同志の反応性を下げるHe等の不活性ガス或は解離した配位子を還元して不活性化する H_2 、 Cl_2 、 HCl 等のハロゲン系のガスが適当である。この結果、高品質の薄膜の作製に必要な励起種を、炭化物などの不純物を発生することなく反応チャンバ内に導入することが可能となる。

また、実施例では励起種を作る方法としてヒータによる予備加熱する方法について説明したが、光励起、電子ビーム励起及びイオンビーム励起等による励起分解がある。予備励起の方法として光照射による光分解を適用する場合、 $W(CO)_6$ の光の吸収波長が約300nm以下の領域に存在するため、この領域の光を用いる必要がある。この光照射をパルス化することで励起種の発生量を精密制御することが可能となる。また、光照射に

ヒータ加熱と併用すると効果的である。さらに、電子ビーム及びイオンビーム等の基板加熱源を用いてもよい。

以上のようにこの手法というのは、低温での高品質成膜に最適な励起種のみをあらかじめ有機金属ガス励起装置により作製し、その後その励起種を炭化物等の不純物を形成することなく反応チャンバ内の基板上に供給し、高品質の薄膜を最低限必要な低温で制御性よく作製する手法である。

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば有機金属ガス利用薄膜形成装置を、有機金属ガスを解離させ低温での高品質成膜に最適な励起種のみをあらかじめ作製する装置と、その後その励起種を炭化物等の不純物を形成することなく反応チャンバ内の基板上に供給し、分解増殖させることができる反応チャンバとに分けたので、高品質の薄膜の作製に必要な最低限の低温で制御性よくおこなえ、しかもW炭化物等の不純物を混入しない期待通りの成膜品質を提供できるという効果をも

よる熱分解の効果を利用する場合は、上記の波長域は関係せずそのエネルギー密度が $1W/cm^2$ 以上であればよい。この時もレーザをパルス化することで励起種の発生量の精密制御が可能である。さらにこのことは電子ビームやイオンビームを利用する場合にもあてはまる。

その後、形成された励起種をキャリアガスにより反応チャンバ内に導入し、ヒータ加熱による熱分解を利用し、必要以上にヒータブロック温度とそれに依存する雰囲気温度を上げることなく、高品質の膜を制御性よく形成させる。この場合反応室の圧力調整装置により圧力を下げ、気相中ガス温度の伝熱を抑制し、基板加熱を表面のみ選択的に瞬間加熱して気相中への伝熱量を下げることに、反応チャンバ内に供給された励起種がさらに分解反応を起こして発生するW炭化物等の不純物を避けることができ、高品質の薄膜を制御性よく形成することが可能となる。したがって、ヒータ加熱以外のエネルギー供給源として、基板の吸収波長域のレーザ光及びランプ光加熱を単独或は

する。

4. 図面の簡単な説明

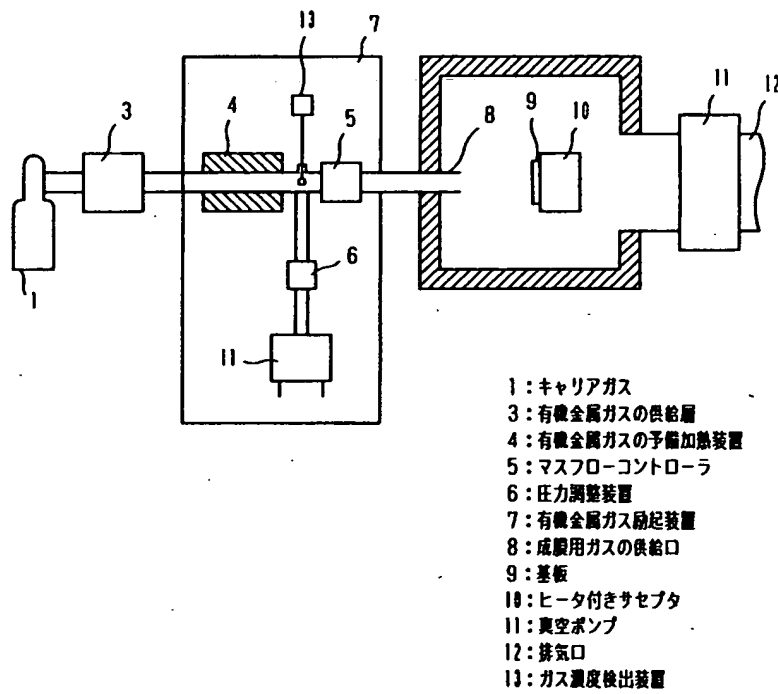
第1図はこの発明の一実施例による有機金属ガス利用薄膜形成装置の断面を示す模式図、第2図は従来の有機金属ガスを利用した光励起薄膜形成装置を示す断面模式図である。

図において(1)はキャリアガス、(2)は反応チャンバ、(3)は有機金属ガスの供給槽、(4)は有機金属ガスの予備加熱装置、(5)は有機金属ガスの供給量を制御するマスフローコントローラ、(6)は圧力調整装置、(7)は有機金属ガス励起装置、(8)は成膜用ガスの供給口、(9)は基板、(10)はヒータ付きサセプタ、(11)は真空ポンプ、(12)は排気のための排気口、(13)ガス濃度検出装置、(14)は紫外レーザ発振器、(15)は紫外レーザ光、(16)はシリンダカルテレスコープ、(17)は窓、(18)はパージガスの供給口である。

なお、図中同一符号は同一または相当部分を示す。

代理人 大 岩 増 雄

第 1 図



第 2 図

